

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-172467

(43)Date of publication of application : 29.06.1999

(51)Int.Cl.

C23F 1/16  
H01L 21/308  
H05K 3/06

(21)Application number : 09-356371

(71)Applicant : EBARA DENSAN LTD

(22)Date of filing : 10.12.1997

(72)Inventor : MORIKAWA YOSHIHIKO  
YAMAZAKI NOBUHIRO  
SEBIKI KAZUNORI

## (54) ETCHING SOLUTION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an etching soln. free from the drastical reduction of the etching rate caused by the intrusion of chlorine and small in the change of the etching rate caused by the concn. of chlorine by incorporating it with a main agent having a peroxide or a derivative thereof and an acid selected from an oxoacid group or a derivative thereof and a rate stabilizer having a halogenated carboxylic acid.

SOLUTION: This etching soln. contains a main agent having a peroxide selected from a peroxide group or a derivative thereof and an acid selected from an oxoacid group expressed by the formula  $XO_m(OH)_n$  or  $H_nXO_{(m+n)}$ , or a derivative thereof and a rate stabilizer having a halogenated carboxylic acid. In the formulae, X denotes the center atoms of X, P, N or the like, (m) is  $\geq 0$ , and (n) is an integer of  $\geq 1$ . By this etching soln., the control of the etching rate can easily be executed, the uniform etching of copper is made possible, and the production of thin copper foil can also be executed. Particularly, as the rate stabilizer, the one contg. a heterocyclic compd. contg. nitrogen in a constituting ring and also having an amino group is effective.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.12.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3094392

[Date of registration] 04.08.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-172467

(43) 公開日 平成11年(1999) 6月29日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 2 3 F 1/16

C 2 3 F 1/16

H 0 1 L 21/308

H 0 1 L 21/308

F

H 0 5 K 3/06

H 0 5 K 3/06

N

審査請求 有 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号

特願平9-356371

(22) 出願日

平成9年(1997)12月10日

(71) 出願人 000140111

株式会社荏原電産

東京都大田区羽田旭町11番1号

(72) 発明者 森川 佳彦

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目1番1号 株式会社荏原電産内

(72) 発明者 山崎 宜広

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目1番1号 株式会社荏原電産内

(72) 発明者 千疋 一則

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目1番1号 株式会社荏原電産内

(74) 代理人 弁理士 藤井 紘一 (外1名)

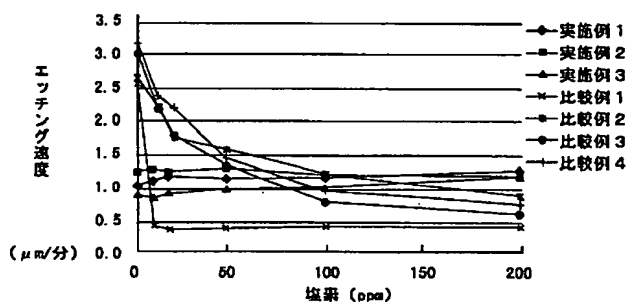
(54) 【発明の名称】 エッチング液

(57) 【要約】

【課題】 塩素の混入によりエッチング速度が大きく低下することが無く、また、混入した塩素の濃度や過剰の過酸化水素の濃度でエッチング速度が大きく変動することの無いエッチング液を提供する。

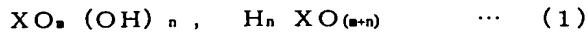
【解決手段】 主剤として硫酸等のオキソ酸と過酸化水素を用いるエッチング液であって、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸あるいはトリクロロ酢酸等から選ばれた少なくとも1種のハロゲン化カルボン酸と、アミノピリジン、アミノピリミジン、アミノトリアジンあるいはアミノトリアゾールから選ばれた少なくとも1種の構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環状化合物とを添加した。

塩素混入量とエッチング速度の関係



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 過酸化物群から選ばれた過酸化物若しくはその誘導体、および、下記の式 (1) で表されるオキソ酸群から選ばれた酸若しくはその誘導体を有する主剤と、ハロゲン化カルボン酸を有する速度安定剤と、を含むことを特徴とするエッチング液。



ただし、X は S、P、N 等の中心原子、

O は酸素、H は水素、

m は 0 以上、n は 1 以上の整数である。

【請求項 2】 前記速度安定剤が構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物を含有する請求項 1 に記載のエッチング液。

【請求項 3】 前記ハロゲン化カルボン酸がモノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸またはトリクロロ酢酸から選ばれた少なくとも 1 種からなる請求項 1 または請求項 2 に記載のエッチング液。

【請求項 4】 前記複素環式化合物がアミノピリジン、アミノピリミジン、アミノトリアジンあるいはアミノトリアゾールから選ばれた少なくとも 1 種からなる請求項 2 または請求項 3 に記載のエッチング液。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 この発明は、プリント配線基板の製造工程における銅表面処理、圧延銅箔製造工程における銅表面処理、半導体パッケージ製造工程における基板製造や銅表面処理に際してのエッチングに用いるエッチング液、詳しくは、混入塩素による悪影響を排除したエッチング液に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、過酸化水素／オキソ酸系のエッチング液は、塩素の混入に対してきわめて影響を受けやすく、ほんの僅かの塩素の混入でもエッチング速度の低下をもたらす。このため、塩素の混入によるエッチング速度の低下を防止するエッチング速度安定剤が種々検討され、この種のエッチング速度安定剤として 1、4-ブタンジオール、テトラヒドロフランあるいはテトラヒドロピラン等が知られる。このエッチング速度安定剤が添加されたエッチング液は、塩素の混入によるエッチング速度の低下を避けることができないが、塩素の混入によるエッチング速度の低下をある程度補償でき、プリント配線基板の製造に際してのソフトエッチングや、メッキ治具に析出した銅の溶解除去等の用途に用いられている。

【0003】 ところで、近年のプリント配線基板は軽薄短小化が進み、これに対応するため薄銅箔が求められている。そして、このような薄銅箔の製造には、上述したエッチング速度安定剤が添加されたエッチング液を用い、広く流通する 18 μm 厚の銅箔を 9 μm 厚あるいは

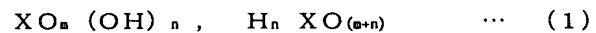
5 μm 厚に均一にエッチングする技術等が検討されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上述した 18 μm 厚の銅箔をして 9 μm 厚あるいは 5 μm 厚の製造するには、エッチング速度の厳密な管理が不可欠であり、前述のエッチング速度安定剤が添加されたエッチング液は塩素の混入によりエッチング速度が変動し、前述のエッチング液を用いるには塩素の混入を 0 あるいは一定量にする等の厳密な管理が求められ、実用上極めて困難である。この発明は、上記事情に鑑みなされたもので、塩素の混入によりエッチング速度が大きく低下することが無く、また、塩素濃度によるエッチング速度の変動も少ないエッチング液を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するため、この発明にかかるエッチング液は、過酸化物群から選ばれた過酸化物若しくはその誘導体、および、下記の式 (1) で表されるオキソ酸群から選ばれた酸若しくはその誘導体を有する主剤と、ハロゲン化カルボン酸を有する速度安定剤と、を含む。



ただし、X は S、P、N 等の中心原子、O は酸素、H は水素、m は 0 以上、n は 1 以上の整数である。

【0006】 そして、この発明にかかるエッチング液は、前記速度安定剤が構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物を含む態様（請求項 2）に、また、前記ハロゲン化カルボン酸としてモノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸またはトリクロロ酢酸から選ばれた少なくとも 1 種を用いる態様（請求項 3）に、さらに、前記複素環式化合物としてアミノピリジン、アミノピリミジン、アミノトリアジンあるいはアミノトリアゾールから選ばれた少なくとも 1 種を用いる態様（請求項 4）に構成することができる。

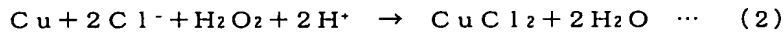
【0007】 主剤は、過酸化物、過酸化物の誘導体、オキソ酸、オキソ酸の誘導体の 1 種または複数種を含む。過酸化物（誘導体）は、過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) あるいはペルオキソ酸塩等で代表され、特に、過酸化水素またはペルオキシ（一）酸（塩）が適する。具体的な例を挙げれば、ペルオキシ（一）酸としては、ペルオキシ

（一）硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_5$ )、ペルオキシクロム酸 ( $\text{H}_3\text{CrO}_8$ )、ペルオキシ硝酸 ( $\text{HNO}_4$ )、ペルオキシホウ酸 ( $\text{HBO}_3$ ,  $\text{HBO}_4$ ,  $\text{HBO}_5$ )、ペルオキシ（一）リン酸 ( $\text{H}_3\text{PO}_5$ ) 等が挙げられ、また、ペルオキシ酸塩としては、 $\text{K}_2\text{SO}_5$ ,  $\text{KHSO}_5$ ,  $\text{NaCrO}_8$ ,  $\text{KN O}_4$ ,  $\text{NaBO}_3$ ,  $\text{NaBO}_4$ ,  $\text{NaBO}_5$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_5$  等が挙げられる。

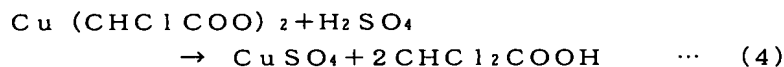
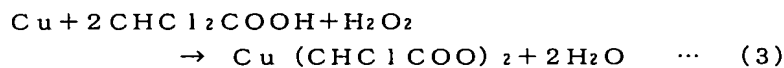
【0008】 オキソ酸（誘導体）は、前記式 (1) 中の m 値が 2 以上、若しくは、(m+n) 値が 4 以上であって、硫酸 ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) で代表されるが、その他、硝

酸、ほう酸、過塩素酸や塩素酸、その他、イセチオン酸 ( $\text{HO}-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ )、フェノールスルホン酸 ( $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ )、メタンスルホン酸 ( $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ )、ニトロベンゼンスルホン酸 ( $\text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ )、スルファミン酸 ( $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ )、スルファニル酸 ( $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ) が用いられる。

【0009】また、このエッチング液には他の各種の安定剤(助剤)が必要に応じて添加される。この安定剤としては、過酸化水素(過酸化物)の安定を目的としたもの、また、銅表面の粗面化を目的としたもの等が例示される。前者の安定剤は、アルカンスルホン酸群、アル



【0011】この発明のエッチング液は、ハロゲン化カルボン酸と、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物とを含む安定剤が配合され、ハロゲン化カルボン酸が塩素より優先的に銅表面と結合して反応を律速し(律速反応)、また、複素環式化合物がエッチング速度を高める。このため、塩素の混入によってエッチング速度が大きく低下することなく、また、塩素濃度



#### 【0013】

【実施の形態】以下、この発明の実施の形態を説明する。この実施の形態においては、過酸化水素とオキソ酸からなる主剤に、安定剤としてハロゲン化カルボン酸と、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物助剤とを添加してエッチング液を構成する。

【0014】主剤は、オキソ酸として硫酸若しくはイセチオン酸等を、過酸化物として過酸化水素若しくはペルオキソ-硫酸カリウム等を用いる。オキソ酸は、硫酸を用いた場合は40～300g/l(望ましくは、65～200g/l)の濃度に、イセチオン酸を用いた場合は60～300g/l(望ましくは、100～250g/l)の濃度に調製し、また、過酸化物は、過酸化水素を用いた場合は20～200g/l(望ましくは、40～80g/l)の濃度に、ペルオキソ-硫酸カリウムを用いた場合は60～300g/l(望ましくは、120～250g/l)の濃度に調製する。

【0015】ハロゲン化カルボン酸は、モノクロロ酢酸やジクロロ酢酸等が用いられ、1g/l～50g/l程度の濃度に調整する。また、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物助剤は、アミノトリアゾール等が用いられ、0.1g/l～5.0g/l程度の濃度に調整する。

【0016】この実施の形態にかかるエッチング液は、塩素が混入した場合でもエッチング速度が著しく低下することなく、また、液中の塩素濃度が変化した場合で

カノールスルホン酸群ヒドロキシ酸群から選ばれた少なくとも1つの酸若しくはその塩類、あるいは、これにベンゼン環を構造中に含む複素環式化合物をさらに添加したもの等が用いられる。後者の助剤は、アゾールとハロゲン化物を配合したもの等が例示される。

#### 【0010】

【作用】一般に、過酸化水素(過酸化物)/オキソ酸系のエッチング液は、塩素が混入すると、下記の式(2)に示すように、塩素と銅表面が反応し、銅表面に難溶性の塩化第1銅が形成され、この塩化第1銅がエッチングを阻害すると考えられる。

エッチング速度が大きく変動しない。

【0012】すなわち、この発明のエッチング液の律速反応の一例を挙げれば、下記の式(3)に示す反応を律速段階としてハロゲン化カルボン酸銅が生成され、このハロゲン化カルボン酸銅が式(4)により硫酸銅と遊離ハロゲン化カルボン酸とになり、遊離ハロゲン化カルボン酸が再び式(2)の反応に循環されるものと考えられる。

もエッチング速度は大きく変動することはない。すなわち、後の実施例でも述べるが、塩素が混入した場合でも、エッチング速度は塩素濃度が0の場合に対して減少側に最大7%程度、増大側に最大30%程度の変化を生じるにすぎず、前述した5μm厚の薄銅箔等の製造にも支障無く用いることができる。

#### 【0017】

【実施例】次に、この発明の実施例を説明する。表1から表3に示す組成の実施例1、2、3のエッチング液と、表4から表7に示す組成の比較例1、2、3、4のエッチング液を作製し、これらエッチング液の塩素濃度を0、10、20、50、100、200ppmに変化させ、各塩素濃度のエッチング液により液温30℃で銅張り板をエッチングし、エッチング前後の銅張り板の重量差でエッチング速度を求めた。

#### 【0018】

##### 【表1】

##### 実施例1

硫 酸	140g/L
過酸化水素	40g/L
硫酸銅・5水和物	15g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1g/L
モノクロロ酢酸	10g/L

##### 【表2】

実施例 2

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4- -トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	14 g/L

【表 3】

実施例 3

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4- -トリアゾール	1 g/L
トリクロロ酢酸	17 g/L

【0019】

【表 4】

比較例 1

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L

【表 5】

比較例 2

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
1, 4-ブタンジオール	20 g/L

【表 6】

比較例 3

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
テトラヒドロフラン	12 g/L

【表 7】

比較例 4

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
テトラヒドロピラン	10 g/L

【0020】実施例 1～3 および比較例 1～4 のエッチング液の塩素混入量とエッチング速度との関係は表 8 に示すとおりである。図 1 のグラフにも示すように、比較例 1～4 はいずれも塩素の混入によりエッチング速度が大きく低下したが、実施例 1, 2 はエッチング速度の変化もごく僅かであり、この変化もエッチング速度を増大させるものであり、また、実施例 3 はエッチング速度が低下したものの低下幅が少なく、実施例 1～3 が塩素混入でエッチング速度の大きな減少を生じないことが実証された。

【0021】

【表 8】

塩素混入量とエッチング速度との関係

塩素 (ppm)	エッチング速度 (μm/分)					
	0	10	20	50	100	200
実施例 1	1.06	1.09	1.15	1.15	1.26	1.30
実施例 2	1.24	1.26	1.21	1.27	1.23	1.21
実施例 3	0.90	0.83	0.93	1.00	1.04	1.20
比較例 1	2.60	0.46	0.35	0.37	0.41	0.42
比較例 2	2.68	2.24	1.86	1.58	1.25	0.83
比較例 3	2.99	2.18	1.88	1.29	0.83	0.63
比較例 4	3.11	2.34	2.13	1.44	0.96	0.75

【0022】次に、エッチング速度の変化を対照すると、実施例 1～3 および比較例 1～4 の塩素濃度に対するエッチング速度の変化は表 9 の通りである。すなわち、図 2 のグラフにも示すように、比較例 1～4 はいずれの塩素濃度においてもエッチング速度が大きく減少し、かつ、塩素濃度の変化に伴うエッチング速度の変化

も大きい。しかし、実施例 1～3 は、一部を除いていずれもエッチング速度が増大し、かつ、塩素濃度の変化に伴うエッチング速度の変化も小さい。

【0023】

【表 9】

塩素混入量とエッチング速度変化との関係（塩素が0 ppm時との比較）

塩素 (ppm)	エッチング速度変化率 (%)					
	0	10	20	50	100	200
実施例 1	100.0	102.8	108.5	108.5	118.9	122.6
実施例 2	100.0	101.6	97.6	102.4	99.2	97.6
実施例 3	100.0	92.2	103.3	111.1	115.6	133.3
比較例 1	100.0	17.3	13.5	14.2	15.8	18.2
比較例 2	100.0	83.6	69.4	59.0	46.6	31.0
比較例 3	100.0	72.9	62.9	43.1	27.8	21.1
比較例 4	100.0	75.2	68.5	46.3	30.9	24.1

【0024】また、過酸化水素濃度を変化させて表 10、11、12に示す組成の実施例 4、5、6のエッチング液を作成し、これらエッチング液を塩素濃度を0として液温 30℃にて銅張り板をエッチングし、エッチング前後の銅張り板の重量差によりエッチング速度を求めた。

【0025】

【表 10】

実施例 4

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	40 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

【表 11】

実施例 5

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	60 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

過酸化水素濃度とエッチング速度との関係

	過酸化水素濃度 (g/L)	エッチング速度 (μm/分)
実施例 4	40	1.24
実施例 5	60	1.28
実施例 6	80	1.22

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、この発明のエッチング液によれば、過酸化水素および/またはオキシ酸を有する主剤にハロゲン化カルボン酸を添加したため、塩素混入や過酸化水素等の濃度によりエッチング速度が大きく変動することが無く、エッチング速度の管理が容易に行え、銅の均一エッチングが可能で薄銅箔の製造も行える。特に、この発明のエッチング液は、構成環中に窒素を含みかつアミノ基を有する複素環式化合物を含有させ

【表 12】

実施例 6

硫 酸	140 g/L
過酸化水素	80 g/L
硫酸銅・5水和物	15 g/L
3-アミノ-1, 2, 4-トリアゾール	1 g/L
ジクロロ酢酸	10 g/L

【0026】実施例 4、5、6のエッチング液のエッチング速度は表 13に示す通りであり、図 3からも明らかなように、過酸化水素が一定濃度以上（過剰）であれば、過酸化水素の濃度の変動してもエッチング速度も変動しない。

【0027】

【表 13】

ることで、塩素の混入等でエッチング速度が大幅に低下することも防止できる。

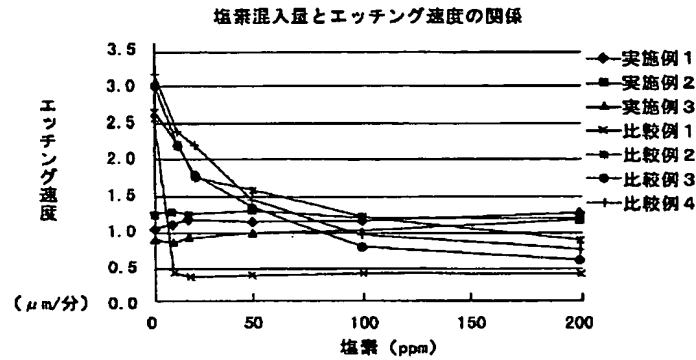
【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明の実施例と比較例のエッチング液における塩素混入量に対するエッチング速度の関係を示すグラフである。

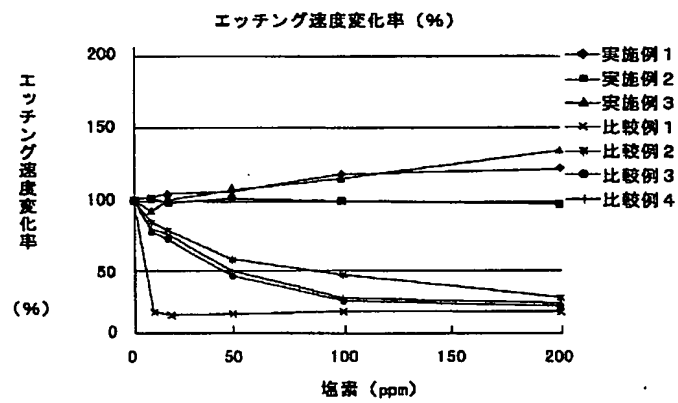
【図 2】この発明の実施例と比較例のエッチング液における塩素混入量に対するエッチング速度変化率の関係を示すグラフである。

【図 3】 この発明の実施例のエッチングにおける過酸化水素水の濃度とエッチング速度との関係を示すグラフである。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

